

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09202611 A**

(43) Date of publication of application: **05.08.97**

(51) Int. Cl

C01B 33/037

(21) Application number: **08011208**

(71) Applicant: **KAWASAKI STEEL CORP**

(22) Date of filing: **25.01.96**

(72) Inventor: **ARAYA MATAO**

(54) REMOVAL OF BORON FROM METALLIC SILICON

bath together with a carrier gas.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove boron from metallic silicon in high accuracy without causing the clogging of a blowing nozzle by using a solid decomposable at a specific high temperature to generate H₂O and/or CO₂ and blowing the solid into a molten Si

SOLUTION: One or more kinds of solids decomposable at $\leq 1400^{\circ}\text{C}$ to generate H₂O and/or CO₂ are blown into a molten Si bath together with a carrier gas. Ar, H₂, CO, etc., can be used as the carrier gas. The solid is e.g. Ca(OH)₂, CaCO₃ or their mixture.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平9-202611

(43)公開日 平成9年(1997)8月5日

(51)Int.Cl.⁶
C 01 B 33/037

識別記号

府内整理番号

F I
C 01 B 33/037

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全3頁)

(21)出願番号 特願平8-11208

(22)出願日 平成8年(1996)1月25日

(71)出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28
号

(72)発明者 荒谷 夏夫

千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式
会社技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小杉 佳男 (外1名)

(54)【発明の名称】 金属シリコン中のボロン除去方法

(57)【要約】

【課題】ノズル詰りなどを生ずることなく溶融Si中の
B含有量を低減させ、高純度Siを得る。

【解決手段】1400℃以下で分解しH₂O及び/又は
CO₂を発生する1種又は2種以上の固体を、Ar、H₂、COなどのキャリアガスと共に溶融Si浴中に吹込
むことにより、ノズル先端部でのシリコンの酸化を抑
えることができ、また固体から分解する大量のH₂O又は
CO₂をSi浴中に導入することができ、Bの酸化物ガ
スをキャリアガスと共に排出する。

3706号公報あるいは特開平5-246706号公報に示される方法では、Si中のBと反応するH₂OあるいはCO₂などの酸化性ガスは気体で吹き込まれるため、Si中に吹き込まれるとすぐにSiを酸化し、一部SiO₂などが生成する。このため、ノズル先端がつまり易く、また量も限定されたものになるため、安定な操業を行うことが難しかった。また、特開昭58-130114号公報に開示されている方法では、溶融時にすべての反応が終り、原理的にはスラグとSiの間のBの分配平衡によって除去できる限度が決まるため、太陽電池に利用できる程度にB含有量を低減することはできず、予備的な処理の域を出ないという問題があった。

【0005】本発明はこれらの問題を解決し吹き込みノズル詰まり等を生ずることなく、精度よくボロンを除去することができる技術を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は前記の問題点を以下の方法によって解決したものである。すなわち、その技術手段は、1400°C以下で分解しH₂O及び/又はCO₂を発生する1種又は2種以上の固体を、キャリアガスと共に溶融Si浴中に吹込むことを特徴とする金属シリコン中のボロン除去方法である。

【0007】固体をSi浴中に搬送するキャリアガスにはAr、H₂、COなどが用いられる。また、前記固体としては、Ca(OH)₂あるいは、CaCO₃又はこれらの混合物が用いられるが、1400°C以下で分解してH₂OあるいはCO₂を発生するものであれば何でもよい。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明によれば、Si浴中に吹込まれた固体は、Si浴中でSi浴の温度によって分解し、H₂OあるいはCO₂を発生する。この発生CO₂あるいはH₂Oが酸化ガスとしてSi中のBと反応しBの酸化物ガスを生成し、キャリアガスとともにSi浴外に排出されることによって、Si中のBが除去される。

【0009】1400°C以下の温度で分解しH₂OあるいはCO₂を発生する固体（以下固体吹込み物と称す）がSi浴内に吹き込まれると分解により急激なガス発生が起り、これによるSiの搅拌と反応界面積の増大が起り、反応を有利に進めることができると同時に、ノズル先端部でのシリコン酸化を抑えることができ、ノズル詰りを防ぐことができる。また、大量のSiを処理する場合でも、十分な搅拌と反応界面積を確保することができる。さらにこの方法では、H₂O、CO₂などを固体で吹き込むため、大量のH₂OあるいはCO₂を容易にSi浴中に導入することが可能となり、反応時間を短縮することができる。搬送ガスは固体吹込み物の搬送の役目であるが、ガス種としてはSiに対して不活性なAr又は反応生成物として出てくるH₂、COなどが望ましい。また実験から固体吹込み物の添加量には、毎分吹き

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1400°C以下で分解しH₂O及び/又はCO₂を発生する1種又は2種以上の固体を、キャリアガスと共に溶融Si浴中に吹込むことを特徴とする金属シリコン中のボロン除去方法。

【請求項2】 前記キャリアガスがAr、H₂及びCOからなる群から選ばれた1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1記載の金属シリコン中のボロン除去方法。

【請求項3】 前記固体がCa(OH)₂及び/又はCaCO₃であることを特徴とする請求項1又は2記載の金属シリコン中のボロン除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属シリコン中のボロン除去方法に関し、半導体あるいは太陽電池に用いられる高純度シリコンの製造に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体や太陽電池に用いるSiは半導体特性を示す程高純度（一般に6-N以上といわれる）が必要で、従来金属シリコンを塩化して得たシランガスを精製して不純物を除き再びこれを還元して高純度のSiを得る方法が用いられている。この方法はコストが高く特に太陽電池用として利用されるSiはコストダウンのため、冶金的な精製方法が検討されている。例えば特公平5-31488号公報には溶融金属シリコンに粉状の珪石を吹込みSiO₂ガスを発生させ、該SiO₂ガスを還元剤が充填した層内で金属Siに還元することにより高純度シリコンを得ようとする方法が提案されている。

【0003】さらに、特開平5-246706号公報には、冶金用シリコンを出発原料として溶融し、溶融シリコンと上部に設けた電極間にアーケをとばすとともに、不活性ガス、好ましくは酸化性ガスを添加することにより精製し、高純度シリコンを得る方法が提案されている。ところで金属Si中には通常20ppm程度のボロン（B）が含まれており、冶金的方法では、特にこのSi中のBの除去が難しく、多くの研究がなされてきた。冶金的にSi中のBを除去する方法としては、例えば、特開平4-193706号公報あるいは特開平5-246706号公報に、H₂O、又はCO₂もしくはO₂ガスをSi浴中に吹込むことにより、Bを酸化して除去する方法が提案されており、同時にSiO₂、CaO、CaCl₂、CaF₂などを吹込むことによりその効果をさらに高めている。また、特開昭58-130114号公報にはアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物を含有するスラグとシリコンを混合して溶解することによってBを除去する方法が示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述の特開平4-19

込まれる固体吹込み物から発生する H_2O 及びまたは CO_2 の量を m (g/min) とし、処理する Si の量を M (kg)、処理時間 (t) 分としたとき、下記の範囲が適当である。

【0010】

$$m \geq (12 \times M) / t \quad (\text{g/min})$$

なお、固体吹込み物の粒径は 100 mesh 以下が好ましい。100 mesh を越えるとノズル詰りなどで、吹込みが安定せず好ましくない。

【0011】

【実施例】 B を 22 ないし 7 ppm 含む表 1 に示すシリコン 20 kg を Ar 雰囲気下、シリカるつぼ中で溶解した。溶湯温度 1500°C で、アルミナ管で被覆した内径 8 mm のシリカチューブを上方から溶湯内に浸漬し、5 1/min でキャリアガスを吹き込んだ。この際、 $Ca(OH)_2$ (平均粒径 325 mesh)、 $CaCO_3$ (平均粒径 200 mesh) ないし $MgCO_3$ をキャリアガスと共に、溶融シリコン中に吹き込んだ。吹込時間*

供試材	B	C	A1	Fe	Ca	P	(ppm)
	a	22	75	250	510	200	
b	7	50	150	250	50	25	

【0015】

【表2】

No.	供試材	キャリアガス	添加固体	発生ガス		吹込み時間 (min)	m*	処理後のB含有量 (ppm)
				種類	量 (g/min)			
1	a	Ar	$Ca(OH)_2$	H_2O	10	20	12	21
2	a	Ar	$Ca(OH)_2$	H_2O	10	30	8	15
3	a	Ar	$Ca(OH)_2$	H_2O	10	60	4	6
4	a	Ar	$Ca(OH)_2$	H_2O	10	120	2	2
5	a	Ar	$Ca(OH)_2$	H_2O	3	60	4	21
6	a	Ar	$CaCO_3$	CO_2	20	80	3	4
7	b	Ar	$Ca(OH)_2$	H_2O	10	120	2	<1
8	b	He	$CaCO_3$	CO_2	20	120	2	<1
9	b	He	$Ca(OH)_2$ $CaCO_3$	H_2O CO_2	5 5	80 80	3 3	3 4
10	b	Ar	$(MgCO_3)$	CO_2	5	60	4	5

【0016】

【発明の効果】 本発明によれば、 Si から最も除去することが難しい B を除去できることとなった。従って、 Al や Ca 、 Fe などを除去する従来の方法を組合せるこ

とにより、金属 Si から安価かつ大量に太陽電池用の原料 Si を製造することができる。これにより現在特に発展が期待されている太陽電池産業で唯一ネックポイントとなっている原料問題を解決することができる。